

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/42860 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G03F 7/004**,  
7/039, 7/40, 7/07578741-6499 (US). **RICHTER, Ernst** [DE/DE]; Wei-  
denweg 20, 91058 Erlangen (DE). **SEBALD, Michael**  
[DE/DE]; Mitteldorfer Weg 14, 91085 Weisendorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/04237

(74) **Anwalt: KOTTMANN, Dieter**; Müller & Hoffmann, In-  
nere Wiener Strasse 17, 81667 München (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. November 2000 (27.11.2000)(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**  
199 58 966.6 7. Dezember 1999 (07.12.1999) DE**Veröffentlicht:**(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): INFINEON TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; St.-  
Martin-Strasse 53, 81669 München (DE).— Mit internationalem Recherchenbericht.  
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.(72) **Erfinder; und**(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): ELIAN, Klaus**  
[DE/DE]; In der Reuth 38, 91056 Erlangen (DE). **HIEN,**  
**Stefan** [DE/US]; 3000 Copper Mount Cove, Austin, TXZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.(54) **Title:** CREATION OF RESIST STRUCTURES(54) **Bezeichnung:** ERZEUGUNG VON RESISTSTRUKTUREN(57) **Abstract:** The invention relates to a method for creating negative resist structures, according to which a chemically fortified resist is applied to a substrate, dried, irradiated with light, x-ray, electron or ion beams, heated, developed using an aqueous-alkaline developer solution and silylated from a liquid phase. The resist contains the following constituents: a polymer, whose polarity is modified by acidic action and which contains carboxylic acid anhydride groups, preferably in latent form; a compound which releases an acid as a result of thermal treatment; a photoreactive compound, from which a base is created during the irradiation with light, x-ray, electron or ion beams; a solvent; optionally one or more additives.(57) **Zusammenfassung:** Bei einem Verfahren zur Erzeugung negativer Resiststrukturen wird ein chemisch verstärkter Resist auf ein Substrat aufgebracht, getrocknet, mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen bestrahlt, aufgeheizt, mit einer wässrig-alkalischen Entwicklerlösung entwickelt und aus flüssiger Phase silyliert. Der Resist enthält folgende Komponenten: ein Polymer, bei dem durch Einwirkung von Säure eine Veränderung der Polarität erfolgt und das Carbonsäureanhydridgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, aufweist; eine Verbindung, aus der durch eine thermische Behandlung eine Säure freigesetzt wird; eine photoreaktive Verbindung, aus der bei Bestrahlung mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen eine Base entsteht; ein Lösemittel; gegebenenfalls ein oder mehrere Additive.

WO 01/42860 A1

## Beschreibung

## Erzeugung von Resiststrukturen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung negativer Resiststrukturen

10 In der Mikroelektronik werden sogenannte chemisch verstärkte Resists („chemical amplification resists“, CAR) für verschiedene lithographische Technologien im großen Umfang eingesetzt (siehe dazu: „Solid State Technology“, Vol. 39 (1996), No. 7, Seiten 164 bis 173). Das Prinzip der chemischen Verstärkung findet sowohl bei naßentwickelbaren Einlagenresists Anwendung als auch bei ganz oder teilweise trockenentwickelbaren Zwei-  
15 lagenresistsystemen. Die Resists können dabei nach dem Prinzip der säurekatalytischen Spaltung arbeiten. Im Falle von positiv arbeitenden Resists wird dann - bei einem Heizschritt (Temperung) - aus einer unpolaren chemischen Gruppe, beispielsweise eine Carbonsäure-tert.-butylestergruppe, in  
20 Gegenwart einer photolytisch erzeugten Säure eine polare Carbonsäuregruppe gebildet. Weitere Beispiele für derartige „blockierte“ Gruppen sind tert.-Butoxycarbonyloxygruppen (t-BOC-Gruppen) und Acetalgruppen. Die Polaritätsänderung wird dann - beim Entwickeln in einem wäßrig-alkalischen  
25 Entwickler - zum selektiven Lösen der belichteten (polaren) Bereiche genutzt.

Im Falle von wäßrig-alkalisch entwickelbaren chemisch verstärkten Negativresists wird bei der Belichtung ebenfalls aus  
30 einem Photosäuregenerator eine starke Säure erzeugt. Allerdings dient hierbei die erzeugte Säure bei dem der Belichtung folgenden Heizschritt nicht zur Abspaltung von „blockierten“ Gruppen (wie bei den Positivresists), sondern zur säurekatalysierten Quervernetzung der Resistbasispolymere, üblicherweise in Gegenwart geeigneter Vernetzungsagenzien. Säure-  
35 spaltbare „blockierte“ Gruppen am Polymer sind bei diesen Resists somit nicht erforderlich.

- Ein chemisch verstärkter Negativresist, der nicht auf der Basis von Quervernetzung arbeitet, ist aus der US-PS 4 491 628 bekannt. Hierbei wird ein Resistsystem eingesetzt, das aus denselben Komponenten aufgebaut ist wie die vor-
- 5 stehend beschriebenen chemisch verstärkten Positivresists. Das negative Abbild der Maske wird dadurch erreicht, daß anstelle des wäßrig-alkalischen Entwicklers, der die polaren Bereiche des Resists herauslöst, ein organischer Entwickler verwendet wird, der selektiv die unpolaren (unbelichteten)
- 10 Bereiche herauslöst. Ein Nachteil besteht hier aber in der Verwendung organischer Lösemittel als Entwickler (Toxizität, Brennbarkeit, Entsorgung); derartige Entwickler werden in der Halbleiterproduktion nicht akzeptiert.
- 15 Die chemisch verstärkten Positivresists sind im übrigen - ebenso wie die chemisch verstärkten Negativresists - seit langem bekannt (siehe dazu beispielsweise: „Advanced Materials for Optics and Electronics“, Vol. 4 (1994), Seiten 83 bis 93).
- 20 Eine spezielle Variante eines Positivresists ist aus der DE-OS 42 26 464 bekannt. Dieser trockenentwickelbare Resist basiert auf der chemischen Kombination eines Photobasebildners mit einem Thermosäurebildner, wodurch die unbelichteten
- 25 Bereiche des festen Resistfilms in der Weise modifiziert werden, daß in einem auf die Belichtung folgenden chemischen Reaktionsschritt Siliciummoleküle in den oberflächennahen Resistfilmbereich eingebaut werden können. Bei der Prozessierung kommt man ohne den sonst üblichen naßchemischen Entwick-
- 30 lungsschritt aus, statt dessen werden die bei der Belichtung erzeugten latenten Strukturen durch direkte Silylierung und nachfolgendes Ätzen im Sauerstoffplasma erzeugt („top surface imaging“, TSI). Nachteilig ist hierbei, daß aufgrund von Säure-Base-Diffusionsprozessen innerhalb des Resists sowie
- 35 durch Diffusion des Silylierungsagens die Strukturkanten nach der Silylierung nicht klar definiert sind. Dies führt nach dem abschließenden Sauerstoffätzprozeß zu einer hohen Kanten-

rauhigkeit und insbesondere zu einer Limitierung des Auflösungsvermögens. Zukünftige Lithographiegenerationen mit einer geforderten Auflösung von  $< 150$  nm können somit auf diese Weise nicht realisiert werden.

5 Bei einem aus der EP-PS 0 395 917 bekannten Verfahren zur Verbreiterung von Photoresiststrukturen wird eine spezielle Art eines wäßrig-alkalisch entwickelbaren Positivresist-systems eingesetzt. Hierbei wird im Resist ein Basispolymer  
10 verwendet, das reaktive Gruppen aufweist. Diese Gruppen erlauben es, die entwickelte Resiststruktur mit geeigneten Reagenzien nachzubehandeln. Während der Nachbehandlung werden die Strukturen „aufgeweitet“ („chemical amplification of resist lines“, CARL) bzw. die Resistgräben und -löcher ver-  
15 engt.

Entsprechend einem aus der US-PS 5 234 793 bekannten Verfahren wird die Nachbehandlung zur Silylierung in einem Zweilagensesistssystem genutzt (Si-CARL). Allerdings kann diese  
20 Art der Nachbehandlung nicht durchgeführt werden, wenn die Polymermatrix in der entwickelten Resiststruktur quervernetzt ist. Negativlacke, die auf der Basis von Quervernetzung arbeiten, eignen sich deshalb nicht für dieses System. Für die Strukturierung bestimmter Ebenen in der Halbleiterfertigung  
25 werden aber Negativresistsysteme mit der genannten Art der Nachbehandlung benötigt.

Insbesondere bei den herkömmlichen wäßrig-alkalisch entwickelbaren Negativresists besteht das Problem des sogenannten „swelling“. Zwar werden die belichteten Resistbereiche  
30 durch die während des Heizschrittes stattfindende Polymerquervernetzung prinzipiell gegenüber dem Entwickler unlöslich gemacht, problematisch sind aber die Randbereiche der Strukturen. Hier stehen nämlich - aufgrund einer schwächeren  
35 Lichteinstrahlungsintensität sowie aufgrund von Diffusionsprozessen - weniger Protonen für die Quervernetzung zur Verfügung. Dadurch kann die Quervernetzung nicht in dem Maße

- erfolgen, wie es in der Mitte der Strukturen der Fall ist. Die Randbereiche sind zwar im Entwickler unlöslich, sie können aber während der Entwicklung aufquellen und das Strukturprofil verfälschen. Dies ist auf das geringere Ausmaß der
- 5 Polymerquervernetzung zurückzuführen, wodurch die Strukturen im Randbereich mechanisch weniger stabil sind als im Kernbereich. Speziell bei immer kleiner werdenden Strukturen ist dies ein großes Problem, weil hierbei der Anteil der Rand-
- 10 flächen (Kanten) im Vergleich zum eigentlichen Strukturvolumen immer größer wird. Eine originalgetreue Abbildung sehr feiner Strukturen ist mit herkömmlichen Negativresist-
- systemen deshalb nur sehr schwer zu erreichen, wenn nicht sogar unmöglich.
- 15 Konventionelle Resistsysteme benutzen für die eigentliche Strukturierung nur eine einzige photoaktive Komponente. Weitere Additive zielen nicht unmittelbar auf die Strukturierbarkeit ab, sondern gleichen lediglich die störende laterale Diffusion der photoaktiven Komponente aus. Demgegenüber ist
- 20 aus der EP-OS 0 425 142 ein Photoresistsystem bekannt, bei dem die Strukturierung durch eine kombinierte Säuren- und Basenerzeugung erfolgt. Auf diese Weise kann ein negativ arbeitender Resist in einen positiv arbeitenden Resist über-
- 25 führt werden. Dieses System weist aber dieselben Nachteile auf wie der aus der DE-OS 42 26 464 bekannte Positivresist, nämlich hohe Kantenrauhigkeit und begrenztes Auflösungsvermögen.
- Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung
- 30 negativer Resiststrukturen anzugeben, bei dem der wäßrig-alkalisch entwickelbare Resist nicht durch Quervernetzung strukturiert wird und somit nach dem Entwicklungsschritt eine Nachbehandlung möglich ist, und mit dem das Problem der Kantenrauhigkeit und der Auflösungsbegrenzung gelöst wird.
- 35 Außerdem soll dieses Verfahren sowohl bei der optischen Lithographie und bei Direktschreibverfahren (mit Laser-, Elektronen- oder Ionenstrahlen) als auch bei der Elektronen-

projektionslithographie (EPL) und der Ionenprojektionslithographie (IPL) eingesetzt werden können.

Dies wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren erreicht, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

(a) Aufbringen eines chemisch verstärkten Resists auf ein Substrat, wobei der Resist folgende Komponenten enthält:

- ein Polymer, bei dem durch Einwirkung von Säure eine Veränderung der Polarität erfolgt und das Carbonsäureanhydridgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, aufweist,

- eine Verbindung, aus der durch eine thermische Behandlung eine Säure freigesetzt wird (Thermosäurebildner),

- eine photoreaktive Verbindung, aus der bei Bestrahlung mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen eine Base entsteht (Photobasebildner),

- ein Lösemittel,

- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive;

(b) Trocknen des Resists;

(c) Bestrahlen des Resists mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen;

(d) Aufheizen des Resists;

(e) Entwickeln des Resists mit einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung;

(f) Silylieren des Resists aus flüssiger Phase.

Beim Verfahren nach der Erfindung werden die Strukturen nicht durch eine Direktsilylierung erzeugt, sondern durch einen der Silylierung vorgeschalteten naßchemischen Entwicklungsprozeß.

Nach der Entwicklung werden die vordefinierten Strukturen mit einer Silylierungslösung behandelt, wobei sich alle Vorteile des CARL-Prozesses ergeben (Grabenverengung, hoher Siliciumgehalt in der Zweilagentechnik, große Prozeßfenster). Auf diese Weise wird - im Vergleich zum Stand der Technik - eine wesentlich bessere Strukturqualität erzielt, verbunden mit einem höheren Auflösungsvermögen. Bei diesem Verfahren arbeitet der Negativresist nicht auf der Basis der chemischen

- Quervernetzung und damit der Verhinderung des Ablösens der belichteten Bereiche und er weist deshalb nicht das auflösungsbegrenzende Phänomen „swelling“ auf, sondern es erfolgt eine starke Erhöhung der Löslichkeit der unbelichteten Bereiche. Mit diesem Verfahren wird somit eine negativ arbeitende Variante des CARL-Prozesses geschaffen. Dabei ergibt sich als weiterer Vorteil, daß kostengünstige Resists bzw. Basispolymere eingesetzt werden können.
- 10 Im einzelnen läuft das Verfahren nach der Erfindung in folgender Weise ab. Der Resist wird auf das zu strukturierende Substrat aufgebracht und dann getrocknet; hierbei verdampft das Lösemittel. Im dabei erhaltenen festen Resistfilm wird dann durch gezielte Bestrahlung ein latentes Bild der gewünschten Struktur erzeugt, wobei die belichteten Bereiche die aus dem Photobasebildner entstandene Base aufweisen. Die Bestrahlung erfolgt entweder optisch mit Licht oder mit Röntgenstrahlen unter Zuhilfenahme einer Photomaske oder direkt mit fokussierten Elektronen oder Ionen. In einem der Bestrahlung folgenden Heizschritt („post exposure bake“, PEB) wird im gesamten Resistfilm der Thermosäurebildner gespalten und dabei eine Säure gebildet, d.h. eine chemische Verbindung, die saurer ist als die Matrix. Diese Säure katalysiert dann chemische Reaktionen am Polymer, die zur Abspaltung von Molekülfragmenten führen, wodurch eine Veränderung der Polarität (des Resists) bewirkt wird, d.h. es erfolgt ein Übergang von hydrophob nach hydrophil. Dies ist allerdings nur in Bereichen möglich, in denen eine ausreichende Säuremenge zur Verfügung steht. In den belichteten, d.h. bestrahlten Bereichen wird die Säure durch die zuvor erzeugte Base weggefangen, so daß das Polymer keine sauer katalysierten Reaktionen eingehen kann. In den belichteten Bereichen bleibt das Polymer somit weitgehend unverändert, d.h. es ist im Entwickler unlöslich. Bei der nachfolgenden Entwicklung, die mittels eines wäßrig-alkalischen Entwicklers erfolgt, werden deshalb nur die unbelichteten Bereiche weggelöst, und auf diese Weise wird ein negatives Abbild der ursprünglichen Struktur erzeugt. Dies

bedeutet, daß das Substrat an den unbelichteten Bereichen freiliegt, während die belichteten Bereiche noch vom festen Resistfilm geschützt werden.

- 5 Nach der Entwicklung wird das strukturierte Substrat aus flüssiger Phase silyliert, d.h. mit einer siliciumhaltigen Lösung behandelt; dies erfolgt entweder als Tauchsilylierung oder in einer Puddle-Einrichtung. Die Silylierung, bei der in die entwickelten Resiststrukturen - durch Reaktion mit den  
10 Carbonsäureanhydridgruppen - Siliciummoleküle eingebaut werden, verleiht der Resistmaske eine sehr hohe Ätzstabilität gegenüber einem Sauerstoffplasma; gleichzeitig ermöglicht die Silylierung eine laterale Aufweitung der vordefinierten Strukturen (CARL-Prinzip). Im lithographischen Prozeß unter  
15 Produktionsbedingungen wird dadurch eine Vergrößerung des Prozeßfensters ermöglicht. Wichtig ist dabei, daß die entwickelten Resiststrukturen keine quervernetzten Polymerstrukturen enthalten, so daß die beschriebene Nachbehandlung (im Sinne der CARL-Technologie) erfolgreich durchgeführt  
20 werden kann.

Der beim Verfahren nach der Erfindung eingesetzte Resist enthält ein Polymer, welches sauer katalysiert chemische Reaktionen eingehen kann. Dazu dienen vorzugsweise funktionelle Gruppen, und zwar säurelabile Gruppen, aus denen  
25 Molekülfragmente abgespalten werden. Vorteilhaft sind dies eine oder mehrere folgender Gruppen: tert.-Alkylester, tert.-Butoxycarbonyloxy, Acetal, Tetrahydrofuranyl und Tetrahydropyranyl. Bevorzugt wird dabei eine tert.-Butylestergruppe.

30 Das Polymer weist ferner Carbonsäureanhydridgruppen auf, die für die chemische Anbindung des Silylierungsagens geeignet sind; bevorzugt werden dabei Bernsteinsäureanhydridgruppen. Zu diesem Zweck können aber auch die Anhydridgruppen von  
35 einpolymerisiertem Itaconsäure-, Acrylsäure- oder Methacrylsäureanhydrid dienen und ebenso latent vorhandene Anhydrid-



gruppen, die beispielsweise durch thermische Behandlung aus Carbonsäuren oder Carbonsäurederivaten gebildet werden.

Aus dem im Resist enthaltenen Thermosäurebildner wird durch  
5 die thermische Behandlung vorteilhaft eine Sulfonsäure freigesetzt. Dies ist vorzugsweise eine organische Sulfonsäure mit aromatischem oder aliphatischem Charakter, insbesondere eine Säure aus der folgenden Gruppe: aromatische Sulfonsäuren, die am aromatischen Rest - in beliebiger Stellung -  
10 durch Halogenatome, Nitrogruppen oder aliphatische Reste (mit 1 bis 5 C-Atomen) substituiert sind; aliphatische Sulfonsäuren, die am aliphatischen Rest - in beliebiger Stellung - durch Halogenatome oder Nitrogruppen substituiert sind; aliphatische Sulfonsäuren mit polycyclischen aliphatischen  
15 Gruppen, insbesondere Adamantyl- und Norbornylgruppen.

Als Thermosäurebildner dient vorzugsweise wenigstens eine der folgenden Verbindungen: Dialkyl-, Alkylaryl- oder Diaryl-  
20 iodoniumsalz und Trialkyl-, Dialkylaryl- oder Alkyldiarylsulfoniumsalz eines Sulfonats (mit Alkyl = C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub> und Aryl = C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>, gegebenenfalls substituiert mit OH, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder -O-Alkyl); o-Nitrobenzylsulfonat; Salz einer Benzylthiolaniumverbindung, insbesondere einer  
25 4-Methoxybenzylthiolaniumverbindung; Salz eines mehrfach fluorierten Butansulfonats, insbesondere eines Nonfluorbutansulfonats, wie 4-Methoxybenzylthiolanium-nonafluorbutansulfonat; N-Sulfonsäureester, beispielsweise N-Phthalimid-p-toluolsulfonsäureester.

30 Aus dem im Resist vorhandenen Photobasebildner wird durch die Belichtung bzw. Bestrahlung vorteilhaft ein Amin freigesetzt. Dies ist vorzugsweise ein organisches aromatisches oder aliphatisches Amin. Als Photobasebildner dient vorteilhaft wenigstens eine der folgenden Verbindungen: O-Acyloxim,  
35 Benzyloxycarbonylamidderivat, Formamidderivat, Diarylmethantrialkylammoniumsalz, o-Nitrobenzyloxycarbonyl-cyclohexylamin (o-Nitrobenzyl-N-cyclohexylcarbammat), 2,6-Dinitrobenzyloxy-

carbonyl-cyclohexylamin, Nifedipinderivat, wie N-Methylnifedipin, und polymergebundener Photobasebildner auf der Basis einer der genannten Basevorstufen.

- 5 Als Lösemittel dienen an sich bekannte Resistlösemittel, insbesondere wenigstens eine der folgenden Verbindungen: 1-Methoxy-2-propylacetat, Cyclohexanon,  $\gamma$ -Butyrolacton und Ethyllactat. Bevorzugt wird dabei 1-Methoxy-2-propylacetat.
- 10 Der Resist enthält gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, welche Resisteigenschaften, wie Lagerstabilität, Standzeitverhalten und Filmbildung, verbessern können. Es können auch Additive verwendet werden, welche als Lösungsvermittler wirken, zur Anpassung der Belichtungs- bzw. Adsorptionswellen-
- 15 länge dienen, die Belichtungsdosis beeinflussen oder prozeß- bzw. produktverbessernde Eigenschaften verändern können. Besonders bevorzugte Additive sind 9-Anthracenmethanol und 9-Hydroxy-9-fluorencarbonsäure. Diese Verbindungen wirken als Sensibilisatoren, d.h. sie absorbieren bei der Belichtung
- 20 Energie und geben sie an den Photobasebildner weiter, wodurch dieser in einer höheren Quantenausbeute gespalten werden kann als es ohne Additivzugabe der Fall wäre.

Der Resist weist im allgemeinen folgende Zusammensetzung auf

25 (GT = Gewichtsteile), wobei sich die einzelnen Anteile zu 100 ergänzen: 2 bis 15 GT Polymer, 0,06 bis 1,5 GT Thermosäurebildner, 0,06 bis 1,5 GT Photobasebildner, 85 bis 98 GT Lösemittel und 0 bis 1,5 GT Additive.

- 30 Der Resist wird durch an sich bekannte Verfahren auf das Substrat aufgebracht, beispielsweise durch Aufschleudern. Die Trocknung des Resists wird im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 60 bis 160°C durchgeführt. Die Bestrahlung des Resists erfolgt vorzugsweise mittels UV-Licht mit einer
- 35 Wellenlänge  $\lambda$  von 400 bis 1 nm. Die nachfolgende thermische Behandlung, d.h. das Aufheizen des Resists, geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 80 bis 250°C. Die

Temperatur beim Heizschritt liegt dabei über der Temperatur beim Trocknen. Zur Entwicklung des Resists dienen an sich bekannte wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen, insbesondere Tetramethyl- oder Tetraethylammoniumhydroxid enthaltende  
5 Entwickler.

Die Silylierung erfolgt vorzugsweise mit einer aminogruppenhaltigen organischen Verbindung oder mit einer Mischung derartiger Verbindungen, und zwar aus flüssiger Phase. Im allgemeinen ist das Silylierungsagens dabei in einem organischen  
10 Lösemittel gelöst, insbesondere in einem Alkohol, wie Ethanol, 2-Propanol und 2-Hexanol; der Alkohol kann auch Wasser enthalten, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%. Das Silylierungsagens ist vorzugsweise ein Gemisch von Diamino-oligosiloxanen  
15 mit 4 bis 20 Siliciumatomen pro Molekül, insbesondere ein Diamino-oligodimethylsiloxan. Vor und/oder nach der Silylierung des Resists kann noch eine thermische Behandlung durchgeführt werden. Dadurch wird das Resiststrukturprofil positiv  
20 beeinflußt, weil nach der Entwicklung verbliebene Feuchtigkeit aus dem Resistfilm entfernt wird bzw. nach der Silylierung verbliebenes Restlösemittel. Für eine sich eventuell anschließende Trockenätzung ist insbesondere eine thermische  
25 Behandlung nach der Silylierung von Vorteil, da sich auf diese Weise eine Differenz in der lateralen Breite von isolierten Linien und Gräben vermeiden läßt.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

### 30 Beispiel 1

Herstellung eines Photoresists und Beschichtung eines Substrats (GT = Gewichtsteile)

35 Es wird ein Resist hergestellt, der folgende Komponenten enthält: 7,52 GT eines Terpolymers, 0,08 GT Thermosäurebildner, 0,4 GT Photobasebildner und 92 GT Lösemittel. Das Terpolymer

11

wird durch radikalische Copolymerisation von Maleinsäure-anhydrid, Methacrylsäure-tert.-butylester und Allylsilan erhalten (Molgewicht: ca. 20000 g/mol). Der Thermosäurebildner ist 4-Methoxybenzylthiolanium-2H-nonafluorbutansulfonat, der Photobasebildner o-Nitrobenzyl-N-cyclohexylcarbammat; als Lösemittel dient 1-Methoxy-2-propylacetat.

Dieser Resist wird bei einer Umdrehungszahl von 2000/min auf einen Siliziumwafer, welcher mit einer 0,5 µm dicken ausgeheizten (235°C/90 s, Heizplatte) Schicht eines handelsüblichen Novolaks beschichtet ist, aufgeschleudert (Dauer: 20 s) und anschließend auf einer Heizplatte bei 100°C 60 s getrocknet. Die Schichtdicke des auf dem Bottomresist befindlichen Topresists beträgt ca. 200 nm.

## Beispiel 2

### Belichtung und Entwicklung des Resists

Der Topresist entsprechend Beispiel 1 wird über eine Graukeilmask (Multi density resolution target/Ditric Optics) auf einem Mask Aligner mit Vakuumkontaktbelichtung (MJB 3/Süss KG mit UV-M-Interferenzfilter/Schott) mit UV-Strahlung bei 248 nm belichtet und dann auf einer Heizplatte bei 150°C für 60 s temperaturbehandelt (PEB). Dabei wird der tert.-Butylester, katalysiert durch die gebildete Säure, gespalten. Durch Entwickeln (60 s) in einem auf 23°C thermostatisierten Gefäß mit einem kommerziellen Entwickler werden die unbelichteten Bereiche des Resists weggelöst, wobei ein negatives Abbild der Maske erhalten wird. Da die Maske Regionen mit verschiedenen Transmissionsgraden aufweist, kann die Dosis ermittelt werden, bei der der Resist vollständig entwickelt ist, d.h. in den unbelichteten Bereichen keine verbliebene Restschichtdicke mehr gemessen werden kann (Dp(0)-Dosis). Die Auswertung mittels einer Kontrastkurve ergibt für die genannten Prozeßbedingungen einen Wert für Dp(0) von 50 mJ/cm<sup>2</sup>.

Der Kontrast, d.h. die Steigung der Kurve im Wendepunkt, ist vergleichbar mit Kontrastwerten kommerzieller Resists.

Dieses Beispiel zeigt somit die prinzipielle Einsetzbarkeit  
5 des Resistsystems bei lithographischen Anwendungen.

### Beispiel 3

#### Strukturierung des Resists

10

Ein entsprechend Beispiel 1 beschichteter Wafer wird durch eine Maske, die 0,15  $\mu\text{m}$ -Linien/Steg-Strukturen aufweist, mittels eines Projektionbelichtungsgerätes mit einer numerischen Apertur von 0,6 bei einer Wellenlänge von 248 nm belichtet.

15 Nach der Belichtung wird der Wafer auf einer Heizplatte bei 150°C für 60 s temperaturbehandelt (PEB). Nach der Entwicklung mit einem kommerziellen Tetramethylammoniumhydroxid-Entwickler (Dauer: 60 s) wird im Resist ein negatives Abbild der Maske erhalten, wobei die 0,15  $\mu\text{m}$ -Strukturen maßhaltig  
20 abgebildet sind. Anschließend wird der Wafer bei Raumtemperatur mit einer Lösung, bestehend aus 2 Gew.-% Bisamino-oligodimethylsiloxan und 98 Gew.-% Hexanol, überschichtet. Nach 40 s wird der Wafer mit Isopropanol gespült und anschließend in einem Luftstrom getrocknet. Die derart silylierten und aufgeweiteten Strukturen weisen 0,20  $\mu\text{m}$ -Stege  
25 und 0,10  $\mu\text{m}$ -Gräben auf. In einem Plasmaätzreaktor wird die silylierte Topresist-Struktur nachfolgend mittels eines anisotropen Sauerstoffplasmas in den unterliegenden Bottom-resist übertragen. Die dabei erhaltenen Strukturen weisen  
30 senkrechte Flanken sowie 0,20  $\mu\text{m}$ -Stege und 0,10  $\mu\text{m}$ -Gräben auf.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung negativer Resiststrukturen,  
g e k e n n z e i c h n e t durch folgende Schritte:

- 5 (a) Aufbringen eines chemisch verstärkten Resists auf ein Substrat, wobei der Resist folgende Komponenten enthält:
- ein Polymer, bei dem durch Einwirkung von Säure eine Veränderung der Polarität erfolgt und das Carbonsäureanhydridgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, auf-
  - 10 weist,
  - eine Verbindung, aus der durch eine thermische Behandlung eine Säure freigesetzt wird (Thermosäurebildner),
  - eine photoreaktive Verbindung, aus der bei Bestrahlung mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen
  - 15 eine Base entsteht (Photobasebildner),
  - ein Lösemittel,
  - gegebenenfalls ein oder mehrere Additive;
- (b) Trocknen des Resists;
- (c) Bestrahlen des Resists mit Licht, Röntgen-, Elektronen-
- 20 oder Ionenstrahlen;
- (d) Aufheizen des Resists;
- (e) Entwickeln des Resists mit einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung;
- (f) Silylieren des Resists aus flüssiger Phase.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Polymer wenigstens eine der folgenden säurelabilen Gruppen aufweist: tert.-Alkylester, tert.-Butoxycarbonyloxy, Acetal, Tetrahydrofuranyl und

30 Tetrahydropyranyl.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß aus dem Thermosäurebildner eine Sulfonsäure freigesetzt wird.

35

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Thermo-

säurebildner wenigstens eine der folgenden Verbindungen ist:  
Dialkyl-, Alkylaryl- oder Diaryliodoniumsalz und Trialkyl-,  
Dialkylaryl- oder Alkyldiarylsulfoniumsalz eines Sulfonats,  
o-Nitrobenzylsulfonat, Salz einer Benzylthiolaniumverbindung,  
5 Salz eines mehrfach fluorierten Butansulfonats und N-Sulfon-  
säureester.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß aus dem  
10 Photobasebildner ein Amin entsteht.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Pho-  
tobasebildner wenigstens eine der folgenden Verbindungen ist:  
15 O-Acyloxim, Benzyloxycarbonylamidderivat, Formamidderivat,  
Diarylmethan-trialkylammoniumsalz, o-Nitrobenzyloxycarbonyl-  
cyclohexylamin, 2,6-Dinitrobenzyloxycarbonyl-cyclohexylamin,  
Nifedipinderivat und polymergebundener Photobasebildner auf  
Basis einer der genannten Basevorstufen.

20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der  
Resist als Additiv 9-Anthracenmethanol und/oder 9-Hydroxy-  
9-fluorencarbonsäure enthält.

25 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der  
Resist mit UV-Licht im Bereich  $400 \text{ nm} > \lambda > 1 \text{ nm}$  bestrahlt  
wird.

30 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Silyl-  
lierung mit einer aminogruppenhaltigen Verbindung erfolgt,  
vorzugsweise in einem organischen Lösemittel.

35 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß vor und/

15

oder nach der Silylierung eine thermische Behandlung durchgeführt wird.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 00/04237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G03F7/004 G03F7/039 G03F7/40 G03F7/075

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 February 1996 (1996-02-29) -& JP 07 261393 A (TOSHIBA CORP), 13 October 1995 (1995-10-13) abstract	1-10
Y	EP 0 919 867 A (SIEMENS AG) 2 June 1999 (1999-06-02) example 3	1-10
A	DE 42 26 464 A (SIEMENS AG) 17 February 1994 (1994-02-17) cited in the application the whole document	1-10
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2001

Date of mailing of the international search report

03/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heywood, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No. PCT/DE 00/04237
--

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 425 142 A (ROHM & HAAS) 2 May 1991 (1991-05-02) cited in the application the whole document -----	1-10
A	EP 0 395 917 A (SIEMENS AG) 7 November 1990 (1990-11-07) cited in the application the whole document -----	1-10
A	US 5 234 793 A (SEBALD MICHAEL ET AL) 10 August 1993 (1993-08-10) cited in the application the whole document -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/04237

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 07261393 A	13-10-1995	NONE	
EP 0919867 A	02-06-1999	JP 11231542 A	27-08-1999
DE 4226464 A	17-02-1994	NONE	
EP 0425142 A	02-05-1991	US 5650261 A	22-07-1997
		AU 642915 B	04-11-1993
		AU 6469890 A	02-05-1991
		BR 9005430 A	17-09-1991
		CA 2027628 A	28-04-1991
		CN 1054838 A	25-09-1991
		IE 903882 A	08-05-1991
		IL 96109 A	15-03-1995
		MX 173338 B	17-02-1994
		NO 904562 A	29-04-1991
		ZA 9008251 A	31-07-1991
EP 0395917 A	07-11-1990	DE 59010729 D	31-07-1997
		ES 2103262 T	16-09-1997
		JP 2308256 A	21-12-1990
		JP 3001607 B	24-01-2000
		US 5234793 A	10-08-1993
		JP 2308255 A	21-12-1990
		JP 3001606 B	24-01-2000
		US 5234794 A	10-08-1993
US 5234793 A	10-08-1993	DE 59010729 D	31-07-1997
		EP 0395917 A	07-11-1990
		ES 2103262 T	16-09-1997
		JP 2308256 A	21-12-1990
		JP 3001607 B	24-01-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/04237

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G03F7/004 G03F7/039 G03F7/40 G03F7/075

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G03F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) -& JP 07 261393 A (TOSHIBA CORP), 13. Oktober 1995 (1995-10-13) Zusammenfassung	1-10
Y	EP 0 919 867 A (SIEMENS AG) 2. Juni 1999 (1999-06-02) Beispiel 3	1-10
A	DE 42 26 464 A (SIEMENS AG) 17. Februar 1994 (1994-02-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/04/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heywood, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/04237

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 425 142 A (ROHM & HAAS) 2. Mai 1991 (1991-05-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-10
A	EP 0 395 917 A (SIEMENS AG) 7. November 1990 (1990-11-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-10
A	US 5 234 793 A (SEBALD MICHAEL ET AL) 10. August 1993 (1993-08-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/DE 00/04237

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 07261393 A	13-10-1995	KEINE	
EP 0919867 A	02-06-1999	JP 11231542 A	27-08-1999
DE 4226464 A	17-02-1994	KEINE	
EP 0425142 A	02-05-1991	US 5650261 A	22-07-1997
		AU 642915 B	04-11-1993
		AU 6469890 A	02-05-1991
		BR 9005430 A	17-09-1991
		CA 2027628 A	28-04-1991
		CN 1054838 A	25-09-1991
		IE 903882 A	08-05-1991
		IL 96109 A	15-03-1995
		MX 173338 B	17-02-1994
		NO 904562 A	29-04-1991
		ZA 9008251 A	31-07-1991
EP 0395917 A	07-11-1990	DE 59010729 D	31-07-1997
		ES 2103262 T	16-09-1997
		JP 2308256 A	21-12-1990
		JP 3001607 B	24-01-2000
		US 5234793 A	10-08-1993
		JP 2308255 A	21-12-1990
		JP 3001606 B	24-01-2000
		US 5234794 A	10-08-1993
US 5234793 A	10-08-1993	DE 59010729 D	31-07-1997
		EP 0395917 A	07-11-1990
		ES 2103262 T	16-09-1997
		JP 2308256 A	21-12-1990
		JP 3001607 B	24-01-2000